

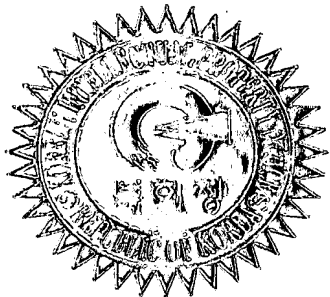


This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2004-0002723
Application Number

출원년월일 : 2004년 01월 14일
Date of Application JAN 14, 2004

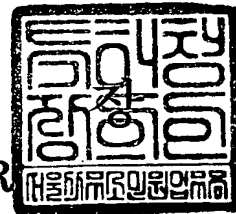
출원인 : (주)케이에이치 케미컬
Applicant(s) KH CHEMICALS CO., LTD.



2004 년 07 월 15 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【제출일자】 2004.01.14
【발명의 명칭】 황 또는 금속 나노입자를 접착제로 사용하는 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버 전극의 제조방법 및 이에 의해 제조된 전극
【발명의 영문명칭】 PROCESS FOR THE PREPARATION OF CARBON NANOTUBE OR CARBON NANOFIBER ELECTRODES BY USING SULFUR OR METAL NANOPARTICLE AS A BINDER AND ELECTRODE PREPARED THEREBY
【출원인】
【명칭】 (주)케이에이치 케미컬
【출원인코드】 1-2001-035616-0
【대리인】
【명칭】 특허법인코리아나
【대리인코드】 9-2001-100001-3
【지정된변리사】 변리사 박해선, 변리사 이철
【포괄위임등록번호】 2001-051972-1
【발명자】
【성명】 김영남
【출원인코드】 4-2001-019578-4
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 특허법인코리아나 (인)
【수수료】
【기본출원료】 36 면 38,000 원
【가산출원료】 0 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 19 항 717,000 원
【합계】 755,000 원
【감면사유】 소기업 (70%감면)
【감면후 수수료】 226,500 원
【첨부서류】 1. 소기업임을 증명하는 서류_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명의 방법에 따르면, 전류 집전체, 접착제인 황 또는 금속나노입자, 및 탄소나노튜브를 포함하고, 전술한 황 또는 금속나노입자는 전술한 탄소나노튜브의 표면에 결합, 부착 또는 용착되어 탄소나노튜브 사이의 접합 및 탄소나노튜브와 전류집전체 사이의 접착을 달성하고 있는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 전극이 제공된다.

황 또는 금속나노입자를 접착제로 사용하여 전극물질인 탄소나노튜브를 접착시키고 및/또는 이들 전극물질과 전류집전체를 접착시켜 제조된 본 발명에 따른 전극은 내부저항이 낮고 내구성이 강하며 ESR이 매우 낮아, 2차전지나 슈퍼커패시터, 연료전지에서 매우 유용하게 사용될 수 있다.

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

황 또는 금속 나노입자를 접착제로 사용하는 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버 전극의 제조방법 및 이에 의해 제조된 전극 {PROCESS FOR THE PREPARATION OF CARBON NANOTUBE OR CARBON NANOFIBER ELECTRODES BY USING SULFUR OR METAL NANOPARTICLE AS A BINDER AND ELECTRODE PREPARED THEREBY}

【도면의 간단한 설명】

그림 1은 구리를 탄소나노튜브의 표면에 담지하여 열처리 과정을 거쳐서 제조한 전극의 라곤 플롯(Ragone plot)이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<2> 본 발명은 황 또는 금속 나노입자를 접착제로 사용하는 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 특별하게는, 본 발명은 황 또는 금속 나노입자를 접착제로 사용하여 열 및/또는 압력을 가함으로써 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버를 포함하는 전극물질 사이의 접합과 이러한 전극물질과 전류 집전체 사이의 접착을 달성시킨 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극의 2차전지나 슈퍼커패시터, 연료전지에서의 용도에 관한 것이다.

- <3> 정보화 사회로의 전이와 운반가능한 전자기기의 등장으로 에너지 저장기기에 대한 관심이 커지고 있다.
- <4> 전기화학반응을 이용하여 에너지를 저장하는 2차전지는 에너지 밀도(energy density)는 높은 반면 출력밀도(power density)가 낮아 전기자동차나 휴대용 통신기기와 같은 가변출력을 요구하는 시스템에 적용할 경우 순간적인 고출력을 낼 수 없을 뿐만 아니라 2차전지의 수명단축과 성능저하를 가져올 수 있으며, 충방전 시간이 길기 때문에 그 사용에 제한이 있다.
- <5> 한편, 축전기(capacitor)는 충방전 시간이 매우 짧고 수명이 길고 출력밀도가 높지만, 통상적으로 사용되는 전기적 축전기(Electrical capacitor)는 에너지밀도(energy density)는 매우 작기 때문에 저장장치로서의 사용에 제한이 많다.
- <6> 반면, 전기화학적 축전기(Electrochemical capacitor)는 전기적 축전기와 2차전지의 중간 정도의 특성을 가지고 있는데, 수명이 길고 충방전 시간이 매우 짧을 뿐만 아니라, 출력밀도가 높아 고출력이 가능하고 에너지 밀도가 높아 장시간 방전을 가능하게 하기 때문에, 슈퍼커패시터 혹은 울트라커패시터(ultracapacitor)로 칭해진다 (이하 전기화학적 축전기를 슈퍼커패시터라고 함).
- <7> 전기이중층을 이용하여 에너지를 저장하는 전기이중층 커패시터 (Electric Double-Layer Capacitor, EDLC)는 슈퍼커패시터의 하나로서, 전기를 모으는 전극, 전해질 그리고 분리막으로 구성된다. 이 중에서 슈퍼커패시터의 가장 중요한 부분을 구성하는 전극은 높은 전자 전도도, 넓은 표면적, 전기화학적 비활성, 용이한 성형 및 가공성 등의 특성이 요구되는데, 일반적으로 다공성이 높은 탄소재료는 높은 전기전도도(예. 구리 5.88×10^5 S/cm, 흑연 1.25×10^3 S/cm, 반도체인 게르마늄 1.25×10^{-2} S/cm)를 가지며 성형 및 가공성이 좋기 때문에 많이 사용된다.

- <8> 다공성 탄소재료는 활성탄소, 활성탄소섬유, 비정질 탄소, 탄소에어로젤 또는 탄소복합 재료 등이 있으며, 현재 전극의 재료로 가장 많이 이용되는 것은 활성탄소를 재료로 한 것으로 섬유로 방사하여 섬유로 직조한 것이다. 그러나, 활성탄소와 활성탄소섬유는 표면적이 $1000 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도의 넓은 표면적을 갖지만 전극역할에 기여하지 않는 마이크로세공 ($<20 \text{ \AA}$)이 대부분으로 유효기공은 전체의 20~30%에 불과하다는 단점이 있다.
- <9> 1990년대 초반에 처음으로 합성된 탄소나노튜브와 탄소나노파이버는 그것이 가지고 있는 뛰어난 물성 때문에 전극의 재료로 사용하려는 여러 가지 시도가 행해지고 있다. 여기서 말하는 탄소나노파이버 (GNF, Graphitic Nano-Fiber)는 직경과 모양에서 탄소나노튜브와 흡사하나, 탄소나노튜브가 가운데 부분이 비어있는 말 그대로 튜브의 형태를 띠고 있는데 반해서 탄소나노파이버는 가운데 부분까지 탄소로 메워져있는 직경이 수백나노미터에 이르는 섬유형태의 탄소합성물을 말한다. 이는 직경은 활성탄소섬유가 마이크로미터 단위에 길어도 수백미터까지 방사하여 제조할 수 있는데 반해서, 탄소나노파이버는 탄소나노튜브와 같이 축매적으로 합성하기 때문에 직경이 수백나노미터 이하, 길이는 수십마이크로미터 이하로서 구별되고 탄소나노튜브를 합성하는 방법과 유사한 방법으로 합성된다.
- <10> 다른 탄소재료들에 비해 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버는 기공의 분포가 나노미터 단위로 일정하고, 전해질의 이온이 닿을 수 있는 표면적이 매우 크며, 전극으로 사용되었을 경우에 전극자체의 저항이 매우 작고, 화학적으로 매우 안정한 구조를 하고 있을 뿐만 아니라, 전기전도도가 최대 $1.0 \times 10^4 \text{ S/cm}$ 이고, 비표면적의 유효이용율이 거의 100%이며, 현재까지 알려진 최대 비표면적은 약 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 에 이른다. 이는 높은 에너지와 긴 수명을 갖는 슈퍼커패시터를 제조하는데 필요한 전극이 갖추어야 할 조건으로 완벽하다.

- <11> 뿐만아니라, 헤링본(herring bone)을 갖는 탄소나노파이버의 경우는 흑연의 평판면(basal plane)보다 높은 캐패시턴스를 갖는 엣지(edge) 부분의 노출이 많아 우수한 전기적 특성을 나타낼 것으로 연구되고 있다.
- <12> 한편, 슈퍼커패시터의 출력과 주파수응답을 결정하는 중요한 요인으로서 전극물질의 저항과 전극의 기공내에서 존재하는 전해질의 저항을 언급할 수 있다. 기공이 작으면 전해질이 기공내로 이동하는 과정에서 저항이 커지게 되고, 따라서 활성탄소재료가 넓은 표면적에도 불구하고 저장할 수 있는 에너지의 양은 그리 많지 않다. 이와 함께 활성탄소재료는 기공의 분포가 광범위하게 분포하므로 에너지 저장시에도 100 mHz 이하의 저주파수와 직류 전압에만 사용이 가능하다. 이는 그 동안의 많은 개선과정에도 불구하고 활성탄으로 구성된 슈퍼커패시터가 쉽게 일반화되지 못하고 있는 이유가 되고 있다.
- <13> 탄소나노튜브나 탄소나노파이버를 전극물질로 사용하면 고주파수의 에너지를 입출력하는 슈퍼커패시터의 제조도 가능해진다. 이는 기존의 어느 탄소재료보다도 우수한 것이며 슈퍼커패시터의 전극물질로는 탄소나노튜브가 가장 적합한 재료임을 입증하는 것이다.
- <14> 또, 슈퍼커패시터에 사용되는 탄소전극의 제조 시에 고려해야할 문제 중의 하나는 전극의 내부저항을 줄이는 것이다. 전극내부저항은 에너지 손실로 직결되므로 축전기의 성능저하의 요인이 되기 때문이다.
- <15> 일반적으로, 슈퍼커패시터에서 얻을 수 있는 최고 출력밀도(maximum power density)는 하기 수학적 식 1로 주어진다:
- <16> 【수학적 식 1】 $P_{max} = V_i^2/4R$

- <17> 상기 식에서, V_i 는 초기전압, R 은 등가직렬저항((ESR)을 의미한다 [참조: B.E. Conway, Electrochemical Supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications, Kluwer Academic/Plenum Publishers NewYork 1999, Ch. 15.]].
- <18> 따라서 슈퍼커패시터의 출력밀도를 결정하는 중요한 변수는 전극자체의 내부저항이 된다. 전극자체의 내부저항으로는, 첫째, 전극물질인 탄소입자와 탄소입자 사이의 저항, 둘째, 전해질과 전극물질 사이의 저항, 셋째 전극과 전류 집전체 사이의 접촉저항으로 구성되어있다. 이들 중에서 전극을 제조하는 과정에서 개선할 수 있는 것이 탄소와 탄소사이의 저항과 전극과 전류 집전체 사이의 저항이다.
- <19> 먼저 전극물질인 탄소입자와 탄소입자 사이의 저항을 개선하기 위해, 여러 가지 전극물질의 형태 및 제조방법이 제안되었다.
- <20> 내부저항개선의 관점에서 전극물질이 활성탄소, 활성탄소섬유 등 종래의 탄소재료일 경우에, 전극을 압축형(compression type), 바인더형(binder type), 매트릭스형(matrix type), 일체형(monolith type), 클로드형(cloth type), 필름형(film type)으로 제조되어 왔다.
- <21> 압축형은 전극물질이 입자일 경우 압력을 가하여 입자간의 접촉을 향상시킨 경우이며, 대부분 다른 유형과 병행하여 사용된다. 바인더형은 PTFE등의 바인더(결합제)를 이용하여 입자간의 접촉특성을 개선시킨 방법이다. 매트릭스형은 입상활성탄을 고분자 매트릭스와 섞은 후 고분자를 탄화시켜 전극을 제조한다. 앞의 바인더형에서 바인더 자체는 전극 역할을 하지 않는 반면, 매트릭스형에서의 고분자는 입자와 입자사이를 연결시키는 동시에 전극으로서의 역할도 함께 수행한다. 일체형에는 탄소에어로젤, 탄소폼 등이 있다. 이들 물질은 다공성 단일체로 연속적인 탄소골격을 가지므로 전극물질간의 접촉을 고려하지 않아도 된다. 필름형은 비다공성 탄소재료의 경우로 전극내부에는 전해질이 존재하지 않고 단지 분리막 만이 전해질을

포함한다. 비정질 카본이 이 경우에 해당한다. 클로드형(Cloth type)은 활성탄소섬유(activated carbon fiber)의 경우에 해당하고 전극을 제조할 때 가장 널리 보편적으로 쓰이는 방법이다.

<22> 상기 언급한 바처럼, 상술한 전극물질의 형태 및 제조방법들은 대개 탄소소재 중에서 지금까지 가장 많이 연구되어진 활성탄소의 탄소소재로 구성된 전극자체의 저항이나 전해질과 전극사이의 저항을 개선하려는 목적으로 시도된 방법들이다.

<23> 전극을 구성하는 탄소와 탄소간의 접촉저항을 줄이는 방법의 예로서 다음을 언급할 수 있다.

<24> 구라바야시 등 (Kurabayashi *et al.*)은 미국특허 US 5099398호에서 슈퍼커패시터의 제조법을 개시하였다. 상기 특허에서, 전극은 활성탄소를 압축형으로 제조하였고, 전류 집전체는 금속이나 합성섬유, 고무 등을 소재로 한 박막을 사용하고 있는데, 전극과 전류 집전체를 접착하는 방법으로서, 먼저, 전류 집전체의 표면에 용매를 떨어뜨려서 표면을 용해시키고, 전극을 그 위에 올리고 압력을 가해서 붙인 후 용매를 날려보내서 탄소전극과 전류 집전체 사이의 접합저항이 작은 전극을 제조하였다.

<25> 구라바야시 등 (Kurabayashi *et al.*)은 또다른 방법으로서 미국특허 US 5072336호에서 탄소전극과 전류 집전체의 접촉저항을 줄이는 방법으로 서로 맞닿는 부분의 한쪽 표면에 금, 은, 니켈, 백금, 구리 등의 금속을 증발법으로 증착시켜서 탄소전극과 전류 집전체의 접착을 달성하는 방법을 개시하였다. 그 외에도 다양한 방법의 접착제를 사용하여 위에 예시한 방법과 비슷한 방법으로 전극과 전류 집전체를 접착하는 방법을 개시하였다 (미국특허 US 5142451, US 5121301).

- <26> 니시노 등 (Nishino *et al.*)은 미국특허 US 4562511호에서 전극으로 사용되는 탄소섬유나 활성탄소섬유의 한쪽 면을 금속으로 표면처리해서 전류 집전체로 사용하는 방법을 개시하였다. 전극의 표면에 금속박막을 입히는 방법으로는 여러 가지 방법 (예. plasma spraying, arc-spraying, vacuum deposition, sputtering, non-electrolytic plating 및 conductive painting 등)을 사용하고 있다.
- <27> 타타르чук 등 (Tatarchuk *et al.*)은 미국특허 US 5102745, US 5304330, US 5080963 호 등에서 파이버(fiber) 형태의 전류 집전체를 금속파이버의 파이버 용점까지 가열하여 전극과 접착시키는 방법을 개시하였다. 전류 집전체로 사용되는 금속 파이버와 전극으로 사용되는 탄소파이버를 접착시키는 공정은 다음과 같다. 직경 $2\mu\text{m}$ 내외의 스테인레스스틸과 역시 직경 $1 \sim 5\mu\text{m}$ 의 탄소파이버를 길이 5mm 내외로 잘라서 셀룰로오스와 물에 잘 섞은 다음 여과하고 성형틀에 넣어서 얇은 박막의 형태로 압력을 가하여 찍어낸다. 이렇게 형성된 디스크를 높은 온도와 압력을 가하여 두개의 파이버가 교차하는 지점이 접착이 되도록 하여 내부저항을 개선한 전극을 제조하였다. 상기 문헌에서는 두개 이상의 파이버를 접합시키는데 있어서 성형에 도움을 줄 수 있는 접착제에 대해서도 언급하고 있으며, 접착시킬 수 있는 파이버의 형태는 금속, 세라믹, 탄소 등 특별히 한정하지 않고 있고, 단지 두개이상의 파이버에 대한 접착만을 언급하고 있다.
- <28> 파라만디 등 (Farahmandi *et al.*)은 미국특허 US 5777428 및 US 6059847호 등에서 활성탄소섬유를 천의 형태로 직조한 전극의 제조에 대해서 특허를 개시하였다. 특히 이들은 전류 집전체로 알루미늄 와이어를 사용하여, 활성탄소섬유와 함께 섬유의 형태로 직조하였다. 전극의 내부저항을 개선하기 위해서 활성탄소섬유와 알루미늄 와이어로 직조된 섬유를 알루미늄의 용점인 600°C 이하에서 열처리 하였다. 또한 좀더 원활한 전류의 흐름을 위해서 섬유의 한쪽

면을 알루미늄 호일과 열처리에 의해서 접착시키는 방법을 개시하였다. 이곳에서 열처리는 반드시 600℃ 이하에서 수행되어야 하고 이는 탄소와 알루미늄의 반응을 억제하기 위함으로 설명하고 있다.

<29> 주커브로드 등 (Zuckerbrod *et al.*)은 미국특허 US 4448856호에서 전극의 접촉저항을 줄이는 수단으로 활성탄 분말과 스테인레스틸 분말을 접착제와 섞어서 전극을 제조하였다. 각각의 분말의 입도는 25 ~ 450 μm 로 한정되어있고, 전류 집전체인 니켈와이어나 금속판에 코팅해서 전극을 제조하였다.

<30> 이상의 전극제조법들은 모두 활성탄소나 활성탄소섬유를 재료로 전류 집전체와의 저항을 줄일 수 있는 다양한 방법들을 제시하고 있다. 활성탄소는 섬유로 제조할 수 있기 때문에 전극으로 가공하는데 다양한 방법이 가능하다. 그러나 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버는 분말의 형태이고 섬유상으로 제조가 불가능하기 때문에 전극으로의 제조에 제약이 따른다. 가장 보편화된 방법은 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버와 접착제를 혼합하여 압착시킨 디스크 형태의 전극을 제조하는 것이다.

<31> 니우 등 (Niu *et al.*)은 탄소나노튜브의 표면작용기를 변화시킨 전극을 제조하였다 [참조: C. Niu *et al.*, Appl. Phys. Lett. 70(1997), 1480-1482]. 이들은 탄소나노튜브를 질산으로 산화처리해서 표면작용기의 약 10%를 산소원자로 대체하였다. 표면처리를 거친 탄소나노튜브로 만든 전극은 그렇지 않은 전극보다 성능이 월등히 우수해 짐을 보였고, 특히 접착제를 사용하지 않고 단순히 압착만으로도 탄소나노튜브와 탄소나노튜브 사이의 내부저항을 개선할 수 있고 쉽게 전극을 제조할 수 있다고 보고하였다.

<32> 마 등 (Ma

et al.)은 탄소나노튜브에 PF (Phenolic resin) 분말을 접착제로 사용하여 전극을 제조하였다 [참고: R.Z. Ma, *et al.*, J. of Power Sources, 84(1999), 126-129]. 특히 이들은 전극물질인 탄소나노튜브와 탄소나노튜브 사이의 내부저항을 줄이기 위한 방법으로 접착제를 첨가하여 제조한 전극을 열처리하여 접착제 성분을 탄화시킨 전극을 제조하였고 이와 함께 탄화시킨 전극을 질산으로 표면작용기를 변화시킨 전극을 제조하여 성능을 비교하였다. 비교실험결과 PF 접착제에 의한 전극내부의 저항이 상대적으로 매우 크게 나타났으며, 접착제를 탄화시킨 전극, 질산으로 표면처리한 전극의 순서로 성능이 우수하게 평가되었다.

<33> 안 등 (An *et al.*)은 탄소나노튜브 사이의 접촉저항을 개선하기 위해서 접착제로 PVdC (poly(vinylidene chloride))를 사용하여 압착한 후 탄화시킨 전극을 제조하였다 [참고: K. H. An, *et al.*, Adv. Mater., 13(2001), 497]. 특히 본 문헌에서는 탄소나노튜브로 구성된 전극과 전류 집전체로 사용된 니켈 호일 사이의 접촉저항을 개선하기 위해서 표면을 폴리싱 처리한 것과 니켈 폼(form)을 사용하여 탄소나노튜브 전극과 압착하여 슈퍼커패시터에 사용되는 전극을 제조하였다. 전극의 ESR (Equivalent Series Resistance)을 비교한 결과, 폴리싱한 니켈 호일은 그렇지 않은 니켈 호일을 사용했을 때 보다 내부저항이 반으로 줄었으며, 전류 집전체로 니켈 폼을 사용한 전극은 내부저항이 1/4로 감소했다.

<34> 에머네거 등 (Emmenegger *et al.*)은 전류 집전체로 사용될 수 있는 금속판 등에 직접 탄소나노튜브를 성장시킨 전극을 제조하였다 [참조: Ch. Emmenegger, *et al.*, Appl. Surf. Sci., 162-163(2000), 452-456]. 전류 집전체로 사용되는 금속판에 탄소나노튜브를 성장시킬 수 있는 금속을 분산시킨 후 CVD방법으로 전극을 제조하였다. 이렇게 제조된 전극은 전류 집전체와 개의 탄소나노튜브가 접촉된 전극이 되므로 내부저항을 상당히 줄일 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 탄소나노튜브와 전류 집전체간의 결합력이 약해서 쉽게 떨어져 나가고 별도로 제조된

탄소나노튜브를 압착하여 제조한 전극보다 탄소나노튜브의 밀도가 낮으며, 전류 집전체 위에서 결정화가 높은 탄소나노튜브를 제조하기 어렵다는 단점이 있다.

<35> 이상의 연구결과들을 살펴보면 전극내부의 저항을 효과적으로 줄이면 전극의 성능을 월등히 개선시킬 수 있음을 알 수 있다. 상기 언급된 문헌들에서 볼 수 있듯이 다양한 방법으로 탄소나노튜브를 가공하여 전극을 제조하는 가장 보편화된 방법은 유기접착제를 사용하는 것이다. 그러나 유기접착제를 사용하면 가공은 쉬우나 전극의 내부저항을 증가시키는 단점이 있다.

<36> 뿐만 아니라, 접착제로 사용되는 PF, PVdC, PTFE 등은 탄소나노튜브와의 친화력이 우수해서 탄소나노튜브를 접착제와 혼합하여 가공하였을 경우 탄소나노튜브의 표면을 대부분 덮어버리게 된다. 따라서, 단순히 유기접착제를 혼합하여 사용하는 것이 아니라, 유기접착제를 첨가한 후 탄화시킨 경우에는 전극 전체가 이러한 유기접착제에서 유래하며 저항이 상대적으로 큰 열분해카본들로 감싸이게 된다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<37> 본 발명자는, 2차전지나 슈퍼커패시터, 연료전지에 사용될 수 있는 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극을 제조하는데 있어서, 나노크기의 황이나 금속입자 또는 금속화합물입자를 접착제로 사용하고 압력 및/또는 열을 가하여 압착 및/또는 열처리함으로써 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 사이를 접합시키고 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버와 전류집전체 사이를 접착시킴으로써, 전극 내의 내부저항을 상당히 저하시킬 수 있을 뿐만 아니라, 내구성이 강하며 접착표면에서의 저항이 거의 최소화되어 궁극적으로 ESR(Equivalent Series Resistant)이 매우 낮은 전극체를 제조할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

【발명의 구성 및 작용】

- <38> 본 발명의 목적은 전류 집전체, 접착제인 황 또는 금속나노입자, 및 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버를 포함하고, 전술한 황이나 금속나노입자는 전술한 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버의 표면에 결합, 부착 또는 용착되어 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 사이의 접합 및/또는 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버와 전류집전체 사이의 접착을 달성하고 있는 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버로 구성된 전극을 제공하는 것이다.
- <39> 본 발명의 하나의 바람직한 구현 예에 있어서, 전술한 황이나 금속나노입자는 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버의 중량을 기준으로 0.01 내지 3배의 양으로 사용된다.
- <40> 본 발명의 하나의 바람직한 구현 예에 있어서, 전술한 금속나노입자를 구성하는 금속은 알칼리금속, 알칼리토금속, 전형금속, 전이금속으로 구성된 군에서 선택되며, 금속 자체, 금속의 황화물, 탄화물, 산화물 또는 질화물 등과 같은 금속 화합물로 구성된 군에서 선택될 수 있다.
- <41> 황을 탄소나노튜브의 접착제로 사용할 때는 황입자를 첨가하거나 혹은 다양한 방법으로 가황하여 탄소나노튜브의 표면에 존재하게 할 수 있다.
- <42> 본 발명의 하나의 바람직한 구현 예에 있어서, 전술한 황 또는 금속 나노입자는 1 μm 이하의 평균입경을 갖는다. 본 발명에 있어서, 접착제는 본 발명의 효과를 크게 감쇄하지 않는 수준에서 1 μm 이상의 황 또는 금속 입자들을 50중량% 이하, 바람직하게는 30중량% 이하, 더욱 바람직하게는 10중량% 이하, 특별하게는 5중량% 이하, 더욱 특별하게는 1중량% 이하의 양으로 포함할 수도 있다.

- <43> 본 발명의 하나의 바람직한 구현 예에 있어서, 전술한 전류 집전체는 금속을 주성분으로 하여 플레이트, 망, 폼(form)의 형태 중에서 선택될 수 있다.
- <44> 본 발명의 하나의 바람직한 구현 예에 있어서, 전술한 황이나 금속나노입자는 1 내지 500 기압, 바람직하게는 1 내지 100기압 하에서 압착시키거나 금속 또는 금속화합물의 융점 $\pm 500^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $\pm 200^{\circ}\text{C}$, 더욱 바람직하게는 $\pm 100^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 열처리함으로써 탄소나노튜브에 화학적으로 결합하거나 물리적으로 부착 또는 용착될 수 있다.
- <45> 본 발명의 또다른 목적은, 하기 단계로 구성된 탄소나노튜브 전극의 제조방법을 제공하는 것이다: (1) 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 분말을 황이나 금속나노입자 접착제와 혼합 또는 담지하여 전극물질을 제조하고, (2) 상기 전극물질을 1차로 압착하여 압착된 전극물질을 제조하고, (3) 상기 1차로 압착된 전극물질을 전류 집전체 상에 위치시키고 2차로 압착 또는 열처리함으로써 탄소나노튜브와 탄소나노튜브 사이를 접합시키고 동시에 전류 집전체와 전극물질을 접착시키는 것이다.
- <46> 본 발명의 하나의 바람직한 구현 예에 있어서, 상기 단계 (2)에서, 전술한 전극물질을 전류 집전체 위에 균일하게 분산시키거나 또는 분산과 동시에 1차로 압착시키며 압착은 1 내지 500 기압 하에 수행될 수도 있다.
- <47> 본 발명의 하나의 바람직한 구현예에 있어서, 상기 단계 (3)에서, 전술한 금속나노입자는 1 내지 500 기압 하에 압착되거나 사용된 금속 또는 금속화합물의 융점 $\pm 50\sim 500^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 불활성 기체(inert gas) 분위기에서 열처리된다.
- <48> 본 발명의 하나의 바람직한 구현예에 있어서, 고무 가황공정(Vulcanization)과 유사한 방식으로 황을 탄소나노튜브에 첨가하여 탄소나노튜브를 황으로써 접착시킬 수 있다.

- <49> 본 발명의 하나의 바람직한 구현 예에 있어서, 단계 (1)에서, 탄소나노튜브와 접착제인 황 또는 금속나노입자의 혼합 또는 적용은 물리적 혼합법, 초음파를 이용한 혼합법, 용매를 이용한 혼합법, 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버의 표면에 고르게 분산시키는 법으로 구성된 군에서 선택되는 방법에 의해 행해진다.
- <50> 본 발명의 하나의 바람직한 구현 예에 있어서, 전술한 "탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버의 표면에 접착체 입자를 고르게 분산시키는 법"은 황이나 금속나노입자의 전구체를 촉매담지법과 같은 담지법에 의해 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버에 담지한 다음 임의의 산화 또는 환원을 거치는 방법, 침전법, 화학기상증착법, 전착, 플라즈마 스프레이, 및 스퍼터링으로 구성된 군에서 선택되는 방법에 의해 수행된다.
- <51> 본 발명의 하나의 바람직한 구현 예에 있어서, 1차 압착은 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버를 디스크의 형태나 얇은 막의 형태로 제조한다.
- <52> 본 발명의 하나의 바람직한 구현 예에 있어서, 단계 (3)에서, 압착과 열처리는 동시에 또는 순차적으로 수행될 수 있다.
- <53> 본 발명의 하나의 바람직한 구현 예에 있어서, 단계 (3)에서, 열처리는 열적 가열법 (thermal heating), 화학기상증착법, 플라즈마, RF(radio frequency), 마이크로파(microwave)에 의한 가열법으로 구성된 군에서 선택되는 방법으로 수행된다.
- <54> 본 발명의 또다른 목적은 본 발명에 따른 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극의, 전기이중층 축전기, 2차 전지 또는 연료전지에서의 용도를 제공하는 것이다.

- <55> 본 발명에 있어서, 전류 집전체는 전기를 잘 통할 수 있는 금속 플레이트, 망, 폼(form)의 형태가 사용되고, 전극물질로는 탄소성분으로 된 전극물질, 특별하게는 탄소나노튜브로 된 전극물질이 사용된다.
- <56> 상술한 바처럼, 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버는 전극물질로서 매우 우수한 성질을 가지고 있지만 실제 전극으로 제조되어서 높은 효율을 보이려면 해결해야 할 많은 문제들이 있다. 활성탄소의 경우는 섬유로 제조될 수 있기 때문에 전극으로의 적용에 큰 어려움은 없다. 또한 금속 파이버와 함께 활성탄소섬유를 직조한다거나 하면 전류 집전체와의 접합에 대한 문제도 어느 정도 해결할 수 있다. 그러나 탄소나노튜브는 직경이 수백 nm에 이르지 못하고 길이도 수 내지 수십 μm 를 벗어나지 못하는 입자의 형태를 띠고 있으며, 또한 섬유상으로는 제조가 실질적으로 불가능하다.
- <57> 따라서 전극을 제조하려면 전류 집전체에 접착시켜야 하고, 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 사이에도 접합을 시켜야 한다. 이와 같이 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버를 전극으로 사용하려면 반드시 접착제를 사용하여 가공해야 한다.
- <58> 본 발명에 있어서는, 황이나 금속나노입자를 접착제로서 사용하기 때문에, 기존의 유기 접착제나 탄소성분의 접착제를 사용하는 것에 비해 여러 가지 이점을 가지고 있는데, 예를 들면 다음과 같다.
- <59> 첫째, 황이나 금속입자를 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 사이의 접착제로 사용할 경우 유기접착제나 탄화시킨 탄소접착제와는 달리 접착제에 의한 내부저항이 거의 없다.
- <60> 둘째, 황이나 금속입자를 물리적으로 혼합하거나 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버의 표면에 담지한 후 열처리하여 접합시키는 것이므로 기존의 다른 접착제들과는 달리 탄소나노튜브

브나 탄소나노파이버의 표면을 완전히 덮어서 발생할 수 있는 탄소나노튜브나 탄소나노파이버가 가지고 있는 본래의 장점들을 상쇄시키는 역할을 하지 않는다.

<61> 셋째, 유기접착제나 탄소접착제의 단점으로 지적되고 있는 내구성의 측면에서도 주어진 전해질에 내부식성이 있는 황이나 금속을 선택하면 되므로 금속입자에 의한 접합은 훨씬 뛰어난 장점을 가지고 있다.

<62> 넷째, 유기접착제는 전해질 성분에 쉽게 녹아나오거나 강한 부식성 전해질과는 쉽게 반응하여 접착제로써의 역할을 충분히 하지 못하기 때문이다.

<63> 한편, 위와 같은 이점은 본 발명에 따른 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극을 2차 전지의 캐소드 전극으로서 매우 효과적으로 사용될 수 있게 해준다. 2차 전지를 오랜 시간 사용할 경우에 수명이나 성능이 줄어드는 주요 원인으로는 방전 시에 석출되는 고체물질들이 내부 단락을 형성하거나 전극의 내부 표면적을 막아서 결과적으로 전해질이 닿을 수 있는 전극의 표면적을 줄이는데 기인한다. 이를 일반적으로 캐소드 막힘 (cathode clogging)이라 하는데 이는 마이크로세공이 없고 물질전달이 쉽게 일어날 수 있는 구조로 되어있는 나노튜브 혹은 나노파이버 전극을 이용하면 해결할 수 있다. 특히 본 발명에서 고안된 방법으로 제조된 내부저항이 매우 작고 내구성이 우수한 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극은 2차전지의 캐소드 전극으로서도 뛰어난 효과를 발휘할 수 있다.

<64> 이와 함께 전극의 저항이 매우 작고 반응가스의 확산이 매우 유리한 구조로 되어있는 탄소나노튜브나 탄소나노파이버 전극은 연료전지의 전극으로도 기존의 탄소전극보다 월등히 우수한 성능을 발휘할 수 있다.

- <65> 본 발명에서, 황이나 금속 또는 금속화합물 나노입자를 사용하며, 가황공정 또는 금속입자의 녹는점이나 그 이상의 온도에서 압착시키는 공정에 의해 탄소나노튜브들을 서로 안정적으로 접합시킨다. 이처럼 탄소나노튜브들은 저항이 거의 없고 안정한 금속으로 접합되기 때문에, 결과된 전극은 내부저항이 획기적으로 개선되고 유기접착제를 사용하거나 탄소접착제를 사용한 전극보다 뛰어난 내구성을 갖는다.
- <66> 또한 본 발명은 압력을 가하여 전류 집전체와 전극물질을 단순히 물리적으로 연결하는 기존의 단순한 물리적 접착이 아니라, 전류 집전체와 전극물질 사이의 직접적인 결합을 유도할 수 있는 에너지를 사용하여 접착시킴으로써 전극의 ESR을 최소화하여 높은 효율의 전극을 제조하는 것이다.
- <67> 본 발명의 또다른 목적인 탄소나노튜브나 탄소나노파이버 전극의 제조에 관해 설명한다. 상술한 바처럼, 본 발명은 황이나 금속나노입자를 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버와 혼합하거나 다양한 담지법을 이용하여 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버의 표면에 나노입자를 형성시킨 후, 압착 및/또는 열처리 과정을 거쳐서 내부저항을 줄인 전극을 제조하는 방법을 제공한다.
- <68> 이때 압착과 열처리를 모두 적용하는 경우에는 이들을 순차적으로 행할 수도 있고 또는 동시에 행할 수 있다. 구체적으로, 나노입자와 혼합된 탄소나노튜브나 탄소나노파이버를 압착한 다음 열처리하거나, 나노입자가 혼합된 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버를 압착과 동시에 열처리하는 방법이 있다. 전류 집전체와의 접합도 위와 같이 압착과 열처리를 분리해서 순차적으로 수행할 수도 있고, 동시에 수행할 수도 있다.

- <69> 본 발명의 바람직한 구현 예에 따르면, 공정을 간단하게 하기 위해서, 접착제인 황이나 금속입자가 담지 또는 혼합되어 있는 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버를 전류 집전체 위에 고르게 분산 배치시키고, 압착과 열처리를 동시에 수행하여 전극을 제조할 수도 있다.
- <70> 본 발명에 따른 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극의 제조방법에 있어서, 접착제로 사용되는 나노입자와 나노튜브를 균일하게 혼합하는 것이 중요하나, 황이나 금속나노입자와 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버를 균일하게 혼합할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 아니한다. 황이나 금속나노입자와 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버를 균일하게 혼합할 수 있는 방법으로는 물리적 혼합법, 초음파를 이용한 혼합법, 일반적으로 용매에 균일하게 분산시킨 후 용매를 제거하는 방법 등을 언급할 수 있다.
- <71> 본 발명의 명세서에 있어서, 금속이란 사전적인 의미로서 전기전도성을 가지고 있다면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 비금속 (원소주기율표상의 VIII족, VII족의 F, Cl, Br, I, VI족의 O, V족의 N 및 I 족의 H) 및 반금속 (원소주기율표상의 III족의 B, IV족의 C, Si, Ge, V족의 Se, Te, Po)을 제외한 모든 원소를 의미한다. 구체적으로, 본 발명에 있어서 금속이란 알칼리금속, 알칼리토금속과 같은 전형금속 및 전이금속을 포함하며, 전기를 쉽게 통할 수 있고, 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버와 혼합하거나 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버의 표면에 담지법으로 담지하여 압착한 후 열처리를 하여서 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 사이를 접착할 수 있으면 종류는 크게 구애를 받지 않는다.
- <72> 본 발명에서 있어서, 금속나노입자의 금속은 금속 자체뿐만 아니라, 다른 금속화합물의 형태, 예를 들면 금속 산화물, 금속 황화물, 금속 질화물, 금속 탄화물 등과 같은 형태로 사용될 수 있다. 따라서 본 명세서에 있어서 금속나노입자란 금속의 나노입자 뿐만 아니라 금속화합물의 나노입자도 포함한다.

- <73> 본 발명에 있어서, 나노입자란 그 물질을 구성하는 입자들의 평균직경이 1 μm 이하, 바람직하게는 10 내지 500 nm, 더욱 바람직하게는 50 내지 100 nm을 가짐을 의미한다. 또, 금속 나노입자들의 입도분포는 입자들의 50% 이상, 바람직하게는 70%, 더욱 바람직하게는 90% 이상이 1 μm 이하의 입자직경을 갖도록 하는 것이 좋다.
- <74> 본 발명에 있어서, 나노입자란 그 물질을 구성하는 입자들의 입도분포가 나노 스케일까지를 포함하는 것을 의미하며, 실질적으로는 전극물질인 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 입자 간의 미시적인 접촉을 줄 수 있다면, 평균입자직경이 수 μm 내지 수십 μm 인 입자들일 수도 있다.
- <75> 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버의 접착제로 사용되는 나노입자의 제조방법은 특별히 한정되지 않고 기계적 분쇄법, 공침법, 분무법, 졸-겔법, 전기 분해법, 에멀전법 또는 역상 에멀전법 등 일반적으로 나노입자를 만들 수 있는 방법으로 제조된 것이면 어떤 것이든 상관없다.
- <76> 또한 나노입자를 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버의 표면에 담지하는 방법으로는, 촉매를 지지체에 담지할 때 통상적으로 사용될 수 있는 담지법(impregnation), 침전법(precipitation), 졸-겔법(sol-gel), 금속을 지지체에 부착시킬 때 일반적으로 사용될 수 있는 화학적 기상증착(CVD), 스퍼터링(Sputtering), 증발법(Evaporation) 등과 같이, 접착제로 사용되는 나노입자를 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버의 표면에 담지할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않는다.
- <77> 본 발명에 있어서, 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버와 황이나 금속나노입자의 혼합물로 된 전극물질을 압착하는 공정은 종래의 방법에 따라 행해질 수 있는데, 탄소나노튜브 혹은

탄소나노파이버와 금속나노입자의 혼합물로 된 전극물질을 임의의 압력, 예를 들면 1 내지 500 기압의 압력 하에 임의의 형상, 예를 들면 디스크 형상으로 1차 압착할 수 있다.

<78> 이렇게 제조된 디스크 형상의 압착된 전극물질은 1 내지 500 기압의 압력 하에 맞/또는 접착제로 사용한 황이나 금속입자나 금속화합물입자를 용융이나 그와 유사한 상태로 만들어지는 온도 하에 2차 압착 맞/또는 열처리되는데, 이러한 2차 압착/열처리에 의해 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버에 부착된 황이나 금속나노입자는 탄소나노튜브들 혹은 탄소나노파이버를 3차원적으로 교락(junction)시키거나 융착시키며, 마찬가지로 전극물질과 전류 집전체를 원활히 접합시킨다.

<79> 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버에 부착된 황이나 금속나노입자들을 열처리하는 방법으로는 금속원소 또는 금속화합물을 가열할 수 있는 방법이라면 제한이 없으며, 예를 들면, 열적 가열법(thermal heating), CVD(chemical vapor deposition), 플라즈마, RF(radio frequency) 가열법, 마이크로파(microwave)에 의한 가열법 등을 언급할 수 있다.

<80> 상기 열처리의 과정에서 열처리 온도와 시간은 접착제로 사용되는 금속의 종류에 따라 달라지는데, 황이나 금속나노입자가, 예를들면 용융 또는 연화 등과 같은 물리적 맞/또는 화학적 변화를 통해, 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 사이를 교락 또는 융착시킬 수 있게 하는 조건이면 특별히 한정되진 않으나, 특별하게는 황이나 금속나노입자의 용점에서 $\pm 500^{\circ}\text{C}$ 의 범위, 바람직하게는 $\pm 200^{\circ}\text{C}$ 의더욱 바람직하게는 $\pm 100^{\circ}\text{C}$, 특별하게는 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ 의 범위이다. 상기 열처리를 압착과 동시에 행할 경우에는, 압착 압력에 따라 열처리 온도를 조절할 수 있는데, 예를 들면 압착압력이 높을수록 열처리 온도는 낮아질 수 있다.

<81> 또 이러한 열처리에 의해 전류 집전체의 표면을 용융시키거나 그와 유사한 상태로 만들어서 전극과 접합시킬 수도 있다.

<82> 본 발명은 이하의 실시 예를 참고로 더욱 상세히 설명되나 이들로 한정되지는 않는다.

<83> [전극의 제조]

<84> 실시예 1

<85> 구리화합물 나노입자를 탄소나노튜브에 담지하고, 이를 환원시켜 제조된 구리나노입자를 접착제로 사용한 예이다.

<86> 전극의 재료로 사용된 탄소나노튜브는 축매적 기상법으로 제조된 SWCNT (single wall carbon nanotube) (KH Chemicals Co., Ltd.)이며, 이의 평균직경은 6 nm이고 표면적은 210 m²/g이었다.

<87> 탄소나노튜브와 구리를 8:2(CNT:Cu)의 중량비로 하여서 Cu(NO₃)₂를 담지법으로 담지하였다. 구리화합물 나노입자가 담지된 탄소나노튜브를 110℃에서 하루동안 건조하고, 수소 분위기 하에서 400℃에서 2시간 동안 환원시켰다. 이렇게 제조된 구리나노입자가 담지된 탄소나노튜브를 10기압으로 압착하여 디스크(disc) 형상으로 만들었다.

<88> 전류 집전체인 두께 75μm의 니켈 포일 위에, 상기 단계에서 제조된 구리나노입자가 담지된 탄소나노튜브 디스크를 올려놓고 질소 분위기 하에서 10기압으로 압착하며 900℃에서 10분간 유지하여 전극을 제조하였다. 이렇게 제조된 전극의 두께는 150~300μm 이었다.

<89> 실시예 2

<90> 실시예 1에서와 같은 방법으로, 구리화합물 나노입자가 담지된 탄소나노튜브를 환원시킴으로써 제조된 구리나노입자가 담지된 탄소나노튜브 분말을 전류 집전체인 니켈 호일 위에 균일하게 분산시킨 후 질소분위기 하에서 1100℃로 유지하며 압착하여 전극을 제조하였다. 이때 가해진 압력은 10기압이었고 압착시간은 5분이었다.

<91> 실시예 3

<92> 역상에멀전 방법에 의해서 제조된 구리나노입자를 탄소나노튜브의 접착제로 사용한 실시예이다.

<93> 실시예 1에서 사용한 것과 같은 SWCNT (single wall carbon nanotube) (KH Chemicals Co., Ltd.)와 별도로 제작된 30nm의 평균 직경을 갖는 구리나노입자를 8:2 (CNT:Cu)의 중량비로 질소분위기 하에서 교반 하여 혼합한 다음, 10기압으로 압착하여 디스크를 만들었다.

<94> 전류 집전체인 두께 75 μ m의 니켈 포일 위에, 상기 단계에서 제조된 구리나노입자가 담지된 탄소나노튜브 디스크를 올려놓고 질소 분위기 하에서 20기압으로 압착하며 1000℃에서 10분간 유지하여 전극을 제조하였다.

<95> 실시예 4

<96> 코발트화합물 나노입자를 탄소나노튜브에 담지하고, 이를 환원시켜 제조된 코발트 나노입자를 접착제로 사용한 예이다.

<97> 실시예 1에서 사용한 것과 같은 SWCNT(single wall carbon nanotube) (KH Chemicals Co., Ltd.)에 탄소나노튜브와 코발트의 중량비를 8:2 (CNT:Co)로 하여서 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ 를 담지법으로 담지하였다. 코발트화합물 나노입자가 담지된 탄소나노튜브를 110℃에서 하루동안 건조하고, 수소 분위기 하에서 400℃에서 2시간 동안 환원시켰다. 이렇게 제조된 코발트나노입자가 담지된 탄소나노튜브를 10기압으로 압착하여 디스크(disc) 형상으로 만들었다.

<98> 전류 집전체인 두께 75 μ m의 니켈 포일 위에, 상기 단계에서 제조된 코발트나노입자가 담지된 탄소나노튜브 디스크를 올려놓고 질소 분위기 하에서 10기압으로 압착하며 1200℃에서 10분간 유지하여 전극을 제조하였다.

<99> 실시예 5

- <100> 구리입자를 탄소나노튜브에 스퍼터링 방법으로 담지하여 접착제로 사용한 예이다.
- <101> 실시예 1에서 사용한 것과 같은 SWCNT (KH Chemicals Co., Ltd.)를 5기압으로 압착하여 두께 100~300 μm 의 디스크를 만들었다.
- <102> 상기에서 제조된 탄소나노튜브 디스크를 스퍼터 (sputter, 박막제조기)에 넣고 약 10^{-6} Torr 정도의 진공상태를 만든 후, 아르곤(Ar)을 흘리면서 약 2×10^{-2} Torr의 압력으로 조정하고, DC 전압을 이용하여 아르곤 플라즈마를 형성시켜 구리를 5분 동안 스퍼터링하였다. 구리-스퍼터링된 탄소나노튜브 디스크를 스퍼터에서 꺼낸 후, 분쇄하고, 균일하게 혼합한 다음, 또다시 5기압으로 압착하여 디스크로 만들었다. 이렇게 제조된 디스크를 상술한 바처럼 다시 스퍼터에 넣고 구리를 스퍼터링하였다.
- <103> 위와 같은 스퍼터링-분쇄-압착의 과정을 20회 반복하여 탄소나노튜브의 표면에 균일하게 구리입자가 담지된 탄소나노튜브 분말을 수득하고, 마지막으로 10기압으로 압착하여 디스크로 만들었다.
- <104> 전류 집전체인 두께 75 μm 의 니켈 포일 위에, 상기 단계에서 제조된 구리나노입자가 담지된 탄소나노튜브 디스크를 올려놓고 질소 분위기 하에서 10기압으로 압착하며 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 유지하여 전극을 제조하였다.
- <105> 실시예 6
- <106> 실시예 1에서 제조한 탄소나노튜브 디스크에 백금(Pt)을 담지하여 연료전지의 전극을 제조한 예이다.

- <107> 실시예 1에서 제조한 탄소나노튜브 디스크에 H_2PtCl_6 를 물에 녹여 담지하고 110℃에서 건조한 후 수소를 흘리면서 400℃에서 2시간동안 환원하여 전극을 제조하였다.
- <108> 실시예 7
- <109> 연료전지 전극으로 사용하기 위해 백금화합물 나노입자를 탄소나노튜브에 담지하고 이를 환원시켜 제조된 백금나노입자를 접착제로 사용한 예이다.
- <110> 실시예 1에서 사용한 것과 같은 SWCNT (KH Chemicals Co., Ltd.)에 탄소나노튜브와 백금의 중량비를 95:5(CNT:Pt)로 하여서 H_2PtCl_6 를 담지법으로 담지하였다. 백금화합물 나노입자가 담지된 탄소나노튜브를 110℃에서 하루동안 건조하고, 수소 분위기 하에서 400℃에서 2시간 동안 환원시켰다. 이렇게 제조된 백금나노입자가 담지된 탄소나노튜브를 10기압으로 압착하여 디스크(disc) 형상으로 만들었다.
- <111> 전류 집전체인 두께 75 μ m의 니켈 포일 위에, 상기 단계에서 제조된 백금나노입자가 담지된 탄소나노튜브 디스크를 올려놓고 질소 분위기 하에서 10기압으로 압착하며 1500℃에서 10분 동안 유지하여 전극을 제조하였다.
- <112> 실시예 8
- <113> 황을 탄소나노튜브의 접착제로 사용한 실시예이다.
- <114> 실시예 1에서 사용한 탄소나노튜브에 원소황을 95:5의 비율로 혼합하였다. 다른 금속접착제와는 달리 소량의 황을 사용해도 가능한 것은 황은 탄소나노튜브와 반응을 하여 이웃한 탄소나노튜브를 화학적으로 연결시킬 수 있기 때문이다. 이와 같은 공정을 가황공정(Vulcanization)이라 하는데 위에서 탄소나노튜브와 황이 물리적으로 혼합된 재료를 10기압으로 압착한 후 200℃에서 30분간 가황반응을 수행하여 전극을 제조하였다.

<115> [전극의 성능측정]

<116> 위에서 합성한 전극의 성능테스트는 다음과 같이 진행되었다.

<117> 전극의 전해질은 7M의 KOH수용액을 사용하였다. 위에서 제조한 각각의 전극은 직경 1.5 cm로 가공하였고, 전극의 분리막은 고분자 분리막(Celgard)를 사용하였다. 두 전극과의 간격은 300 μ m를 유지했다. 전극의 비저항(resistivity)은 반데르포우(Van der Pauw) 방법을 사용하여 측정하였다.

<118> 시험예 1

<119> 실시예 1에서 제조한 전극에 대해서 반데르포우 방법으로 측정한 비저항은 9.1 m Ω cm였다. 복소면 임피던스 플롯 (complex plane impedance plot)에서 유추한 단일셀의 ESR (등가직렬저항)은 35 m Ω 로 나타났다. DC 전압으로 전류를 일정하게 공급하는 방법으로 측정한 커패시턴스는 175 F/g로 나타났고, 1V로 충전한 후 전류를 1-50mA로 변화시켜 방전하면서 측정한 에너지밀도와 출력밀도를 계산하면, 전극의 전체무게를 기준으로 계산된 출력밀도는 15KW/kg에 달했으며, 에너지밀도는 5.8Wh/kg이었다. 단일셀 전극의 라곤 플롯(Ragone plot)은 도 1에 나타내었다.

<120> 시험예 2

<121> 실시예 2에서 제조한 전극의 비저항은 10 m Ω cm였다. 복소면 임피던스 플롯 에서 유추한 단일셀의 ESR는 41 m Ω 로 나타났다.

<122> 시험예 3

<123> 실시예 3에서 제조한 전극의 비저항은 25 m Ω cm였다. 복소면 임피던스 플롯에서 유추한 단일셀의 ESR는 151 m Ω 로 나타났다.

<124> 시험예 4

<125> 실시예 4에서 제조한 전극의 비저항은 $15 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 였다. 복소면 임피던스 플롯에서 유추한 단일셀의 ESR는 $91 \text{ m}\Omega$ 로 나타났다.

<126> 시험예 5

<127> 실시예 5에서 제조한 전극의 비저항은 $14.4 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 이었다. 복소면 임피던스 플롯에서 유추한 단일셀의 ESR는 $88 \text{ m}\Omega$ 로 나타났다.

<128> 시험예 6

<129> 실시예 8에서 제조한 전극의 비저항은 $13 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 이었다. 복소면 임피던스 플롯에서 유추한 단일셀의 ESR는 $102 \text{ m}\Omega$ 로 나타났다. DC 전압으로 전류를 일정하게 공급하는 방법으로 측정한 커패시턴스는 155 F/g 로 나타났고, 1V로 충전한 후 전류를 1-50mA로 변화시켜 방전하면서 측정한 에너지밀도와 출력밀도를 계산하면, 전극의 전체무게를 기준으로 계산된 출력밀도는 12.5KW/kg 에 달했으며, 에너지밀도는 4Wh/kg 이었다.

<130> 이상의 실험결과 원소 황이나 금속나노입자를 탄소나노튜브의 접착제로 이용하여 다양한 방법으로 제조한 전극은 내부저항을 줄이는데 매우 효과적인 방법임을 알 수 있다.

<131> 상기 실시예들에서 얻은 내부저항의 값은 그 동안 보고된 문헌상의 수치들 보다 훨씬 낮으며, 이는 탄소나노튜브를 접착하는데 있어서 금속나노입자를 이용하는 것이 유기접착제나 탄소를 이용한 접착 혹은 탄소나노튜브의 표면처리 후 접착 등 기존에 제시된 방법보다 월등함을 입증하는 것이다.

<132> 다음으로, 본 발명의 방법으로 제조된 탄소나노튜브 전극의 정전용량은 175 F/g로서, 이는 통상 탄소나노튜브를 사용한 전극으로 얻을 수 있다고 계산되는 이론적 용량에 근접하는 수치이며, 현재까지 가장 크다고 보고된 정전용량 180 F/g에 근접하는 수치이다.

<133> 시험에 1의 결과를 보면 전극의 ESR이 매우 작으므로 전극의 출력밀도가 매우 높게 나타났다. 또한 이로 인해서 출력밀도에 따른 에너지밀도의 변화가 매우 작은 것을 도 1의 라곤 플롯에서 볼 수 있었다.

<134> 이와 같이 내부 저항이 매우 작은 전극은 2차전지의 전극과 슈퍼커패시터의 전극, 그리고 연료전지의 전극으로 매우 유용하며, 기존의 전극을 사용한 것보다 훨씬 고성능의 안정된 제품을 생산할 수 있을 것으로 기대된다.

【발명의 효과】

<135> 본 발명의 방법에 따르면, 황 또는 금속나노입자를 접착제로 사용하여 전극물질인 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버를 접착시키고 및/또는 이들 전극물질과 전류집전체를 접착시킴으로써, 내부저항이 낮고 내구성이 강하며 ESR이 매우 낮은 전극체를 제조할 수 있다. 또 이러한 전극은 2차전지나 슈퍼커패시터, 연료전지에서 매우 유용하게 사용될 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

전류 집전체, 접착제인 황 또는 금속나노입자, 및 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버를 포함하고, 전술한 황 또는 금속나노입자는 전술한 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버의 표면에 결합, 부착 또는 용착되어 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 사이의 접합 및 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버와 전류집전체 사이의 접착을 달성하고 있는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 전술한 황이나 금속나노입자는 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버의 중량을 기준으로 0.01 내지 3배의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 전술한 금속나노입자를 구성하는 금속은 알칼리금속, 알칼리토금속, 전형금속, 전이금속으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극.

【청구항 4】

제 1 내지 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 전술한 금속나노입자를 구성하는 금속은 금속 자체, 금속 황화물, 금속 탄화물, 금속 산화물 및 금속 질화물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극.

【청구항 5】

제 1 내지 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 전술한 황이나 금속나노입자는 1 μm 이하의 평균입경을 가지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서, 전술한 전류 집전체는 금속을 주성분으로 하여 플레이트, 망, 폼(form)의 형태 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서, 전술한 황이나 금속나노입자는 1 내지 500 기압 하에 압착시키거나 황이나 금속 또는 금속화합물의 용점 $\pm 500^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 불활성기체 분위기에서 열처리함으로써 탄소나노튜브에 화학적으로 결합하거나 물리적으로 부착 또는 용착되어 있는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극.

【청구항 8】

하기 단계로 구성된 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극의 제조방법.

(1) 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 분말을 황이나 금속나노입자 접착제와 혼합 또는 담지하여 전극물질을 제조하고,

(2) 상기 전극물질을 1차로 압착하여 압착된 전극물질을 제조하고,

(3) 상기 1차로 압착된 전극물질을 전류 집전체 상에 위치시키고 2차로 압착 또는 열처리함으로써 탄소나노튜브와 탄소나노튜브 사이 혹은 탄소나노파이버와 탄소나노파이버 사이를 접합시키고 동시에 전류 집전체와 전극물질을 접착시킴.

【청구항 9】

제 8 항에 있어서, 상기 단계 (2)에서, 전술한 전극물질을 전류 집전체 위에 균일하게 분산시키거나 또는 분산과 동시에 1차로 압착하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극의 제조방법.

【청구항 10】

제 8 또는 9 항에 있어서, 단계 (2)에서, 전술한 황이나 금속나노입자는 1 내지 500 기압 하에 압착되는 것을 특징으로 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극의 제조방법.

【청구항 11】

제 8 또는 9 항에 있어서, 단계 (3)에서, 전술한 황이나 금속나노입자는 1 내지 500 기압 하에 압착되거나 사용된 금속 또는 금속화합물의 융점 $\pm 500^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 불활성기체 분위기에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극의 제조방법.

【청구항 12】

제 8 또는 9 항에 있어서, 단계 (1)에서, 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버와 황이나 금속나노입자의 혼합은 물리적 혼합법, 초음파를 이용한 혼합법, 용매를 이용한 혼합법, 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버의 표면에 고르게 분산시키는 법으로 구성된 군에서 선택되는 방법에 의해 행해지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극의 제조방법.

【청구항 13】

제 12 항에 있어서, 전술한 '탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버의 표면에 고르게 분산시키는 법'은 황이나 금속나노입자의 전구체를 촉매담지법과 같은 담지법에 의해 탄소나노튜브

혹은 탄소나노파이버에 담지한 다음 임의의 산화 또는 환원을 거치는 방법, 침전법, 화학기상 증착법, 전착, 플라즈마 스프레이, 및 스퍼터링으로 구성된 군에서 선택되는 방법에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극의 제조방법.

【청구항 14】

제 8 또는 9 항에 있어서, 1차 압착은 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버를 디스크의 형태나 얇은 막의 형태로 제조하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극의 제조방법.

【청구항 15】

제 8 또는 9 항에 있어서, 단계 (3)에서, 압착과 열처리를 동시에 또는 순차적으로 수행하는 것을 특징으로 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극의 제조방법.

【청구항 16】

제 8 또는 9항에 있어서, 단계 (3)에서, 열처리는 열적 가열법(thermal heating), 화학기상증착법, 플라즈마, RF(radio frequency) 가열법, 마이크로파(microwave)에 의한 가열법으로 구성된 군에서 선택되는 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 17】

제 1 항에 따른 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극 또는 제 8 또는 9 항의 제조방법에 의해 제조된 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극을 사용한 전기이중층 축전기.

【청구항 18】

제 1 항에 따른 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극 또는 제 8 또는 9 항의 제조방법에 의해 제조된 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극을 사용한 2차 전지.

【청구항 19】

제 1 항에 따른 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극 또는 제 8 또는 9 항의 제조방법에 의해 제조된 탄소나노튜브 혹은 탄소나노파이버 전극을 사용한 연료 전지.

【도면】

【도 1】

